

⑬ BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ Patentschrift
⑪ DE 3818210 C1

⑳ Aktenzeichen: P 38 18 210.6-52
㉔ Anmeldetag: 28. 5. 88
㉕ Offenlegungstag: —
㉖ Veröffentlichungstag
der Patenterteilung: 23. 11. 89

⑤ Int. Cl. 4:
G01N 1/00
G 01 N 1/14
G 01 N 1/20
G 01 N 1/28
G 01 N 35/00

DE 3818210 C1

Innerhalb von 3 Monaten nach Veröffentlichung der Erteilung kann Einspruch erhoben werden

⑦③ Patentinhaber:

Bundesrepublik Deutschland, vertreten durch den
Bundesminister der Verteidigung, dieser vertreten
durch den Präsidenten des Bundesamtes für
Wehrtechnik und Beschaffung, 5400 Koblenz, DE

⑦② Erfinder:

Odernheimer, Bernhard, Dipl.-Chem. Dr., 3042
Munster, DE

⑤⑤ Für die Beurteilung der Patentfähigkeit
in Betracht gezogene Druckschriften:

DE-OS 31 37 765
US 45 41 268
Siemens-Z., 5/73: Silab.;

⑤④ Verfahren und Vorrichtung zur nicht intrusiven kontinuierlichen und automatischen Analysenprobennahme,
Abspeicherung und Bereitstellung der Proben und Daten für eine eventuelle Auswertung

Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren und eine hier-
für geeignete Vorrichtung für eine kontinuierliche und auto-
matische Probennahme, Abspeicherung von Proben und
korrelierenden Daten und spätere bedarfsweise Auswer-
tung der Proben und Daten auf eine einfache Art und Weise.
Die Erfindung verwendet hierfür einen Speicherkörper für
Proben und Daten sowie entsprechend entwickelte Köpfe
für das Speichern von Proben und Aufzeichnen der Daten
und spezifisch entwickelte Köpfe für die Abnahme von Pro-
ben und das Lesen der Probandaten.

Die Erfindung ermöglicht somit eine ständige Überwachung
von chemischen Vorgängen, sowohl bei Produktionsprozes-
sen als auch bei der anderweitigen Entstehung von uner-
wünschten und/oder schädlichen flüssigen oder gasförmig-
en chemischen Stoffen und/oder Verbindungen.

DE 3818210 C1

Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren und eine Vorrichtung zur nicht intrusiven kontinuierlichen und automatischen Analysenprobennahme mit stofflicher und datenmäßiger Abspeicherung der Analysenproben zur langfristigen Bereitstellung der Proben und Daten für eine eventuelle Auswertung nach später festlegbaren Kriterien.

Die Erfindung betrifft ganz allgemein das technische Gebiet der Probennahme und Probenspeicherung für die Analytik von Gasen und Flüssigkeiten sowie die Probeneingabe in ein Analysengerät. Anwendung kann die Erfindung u. a. darin finden, einen chemischen Prozeß in einer Chemieanlage, einen Chemie-Störfall oder ein sonstiges umweltbelastendes Ereignis "retrospektiv" zu untersuchen, z. B. die Zusammensetzung eines Reaktionsgemisches hinsichtlich der Hauptkomponenten in Abhängigkeit von der Zeit, die Belastung der Luft in der Umgebung eines Chemikalienlagers oder das Flußwasser an Abwasser-Einleitungsstellen. Neben der Prozeßkontrolle und Umweltüberwachung ist die Verifikation der Nichtherstellung von chemischen Waffen ein potentiell wichtiges Anwendungsgebiet. Bei Verdacht auf Verstoß gegen ein entsprechendes Ächtungsabkommen eröffnet die Erfindung eine einfache Möglichkeit der retrospektiven Analyse von Proben, die relevanten Daten wie Tag/Uhrzeit der Probenspeicherung, Temperaturprofilen, Drücken und Durchflußmengen exakt zugeordnet werden können. Eine wirksame kontinuierliche Probennahme und Probenspeicherung zum Zwecke der Überwachung auf den vorgenannten Gebieten wird heute noch nicht praktiziert. In jüngster Zeit wurde durch spektakuläre Chemie-Unfälle der Mangel an einem einfachen, zuverlässigen Probennahme und -speichersystem deutlich.

Zwar werden heute viele Geräte und Apparate, die früher mehr zur Überwachung chemotechnischer Prozesse eingesetzt wurden, zur Kontrolle der Umwelt, der Lebensmittelreinhaltung und zur Überwachung von Schadstoff-Konzentrationen verwendet. Diese Analysengeräte arbeiten auch manchmal kontinuierlich, verwerten dann aber die Analysen sofort in einem on-line-Betrieb, d. h. sie speichern keine Analysenproben und korrelierenden Daten ab. An Ausnahmefällen werden flüssige oder gasförmige Proben als solche oder in angereicherter Form auf Sorbentien, wie Tenax oder XAD, gebracht und bis zur Analyse aufbewahrt. Hierzu befinden sich Probensammler und Autoinjektoren für die Gaschromatographie auf dem Markt, letztere zur automatisierten Eingabe der sorbierten chemischen Komponenten in ein Analysengerät, z. B. in eine Gaschromatograph-Massenspektrometer-Kopplung.

Ein einfacher passiver Probensammler mit der Möglichkeit der schnellen Eingabe der Probe in den Eingangskopf eines Analysengerätes wurde als vorteilhafte Alternative zu Tenax- und XAD-Sorptionsröhrchen beschrieben (DE-OS 31 37 765 und US Patent 45 41 268). Hier wird die Fähigkeit einer sorptiven Sammelscheibe zur Probenanreicherung, Probenspeicherung und -desorption nach Transfer an den beheizten Eingangskopf eines Massenspektrometers oder anderen Analysengerätes genutzt. Als Sorbens kann z. B. eine Siliconmembran verwendet werden.

Des weiteren ist ein als "SILAB" bezeichnetes Automatisierungssystem für klinisch-chemische Laboratorien in der Siemens-Zeitschrift, Heft 5 vom Mai 1973 veröffentlicht worden. Das Anwendungsgebiet von SI-

LAB betrifft die biologisch-chemische Analysierung und Ergebnisauswertung dort, wo sogenannte Laborautomaten zum Einsatz kommen.

Analysenprobennahme und Auswertung stehen dabei in einem zeitlich eng verbundenen Zusammenhang. Jede Analyse wird ausgewertet und es ist geradezu die hierfür vorgegebene Aufgabenstellung, durch Mechanisierung und Rationalisierung, einschließlich des Einsatzes von Datenverarbeitung (auf dem Stand der Technik von 1973) die medizinische Diagnostik zu beschleunigen und bei der steigenden Anzahl von benötigten Untersuchungen diese Anforderungen zu bewältigen. Die zu untersuchenden biologischen Substanzen sind in aller Regel verderblich, d. h. chemisch-biologisch veränderlich und müssen daher in kurzen Zeitintervallen der Untersuchung zugeführt werden. Jede Probe ist nur beschränkt haltbar, benötigt aber durch die geeigneten Untersuchungsgefäße (z. B. für Vollblut und Serum) einen relativ großen Raum- und Platzbedarf.

Das Automatisierungssystem SILAB kann nur nach einem vorher festgelegten und diskontinuierlichen Arbeitsablauf für gezielte Proben, in engem Zeitverbund bei vorgegebener Geräteausrüstung sowie nach vorgegebenen Auswertungskriterien arbeiten. Die Vorteile liegen hier lediglich in der Rationalisierung und somit in der Leistungssteigerung der geforderten chemisch-klinischen Laborarbeiten.

Die bisher bekannten Techniken sind aufwendig hinsichtlich Platzbedarf, Herstell- und Betriebskosten, personalintensiv, der vollen Automation schwer zugänglich und störanfällig. Die Zuordnung bestimmter, auf die jeweilige Probe bezogener, relevanter Daten, z. B. Tag, Uhrzeit, Temperaturen, Drücke, Durchflußraten, etc., ist mit einer arbeitsaufwendigen Protokollführung verbunden und damit fehleranfällig. Darüber hinaus ist die Zuordnung der Daten leicht manipulierbar. Die Probenanalytik ist meist ebenfalls zeitaufwendig und schwierig, wobei die gewünschten Informationen über die Probe aus einer Fülle unerwünschter Daten selektiert werden müssen, die entweder hinsichtlich der analytischen Fragestellung irrelevant oder sogar geheimhaltungsbedürftig sind.

Es ist heute noch kein einfaches automatisches Probennahmeverfahren bekannt, welches geeignet wäre, bei Bedarf eine (mehrere) chemische Komponente(n) in einem Gas- oder Flüssigkeitsgemisch nachträglich nachzuweisen, und zwar unter exakter Zuordnung relevanter Daten der Probennahme, wie Uhrzeit, Temperaturen, etc.

Der Erfindung stellt sich daher die Aufgabe, ein Verfahren und eine Vorrichtung zur nicht intrusiven kontinuierlichen und automatischen Analysenprobennahme und -abspeicherung zu schaffen, in denen neben der stofflichen Abspeicherung der Analysenproben auch eine gleichzeitige Erfassung und Aufzeichnung der dazugehörigen Daten in raumsparender Weise geschieht, damit die Proben und Daten bereitgehalten werden können, um später bei Bedarf auf eine einfache Weise einer Auswertung nach dann festlegbaren Kriterien zugeführt werden zu können. Die Lösung der Aufgabe erfolgt erfindungsgemäß für das Verfahren durch die kennzeichnenden Merkmale des Anspruches 1 und des abhängigen Unteranspruches 7, sowie für die hierzu gehörende Vorrichtung durch die kennzeichnenden Merkmale des Anspruches 2 und der abhängigen Unteransprüche 3 bis 6.

Das erfindungsgemäße Verfahren in Anspruch 1 ist gekennzeichnet durch folgende Verfahrensschritte:

- mit Hilfe einer Pumpe (7) wird ein Probenstrom (6) erzeugt,
- diesem Probenstrom (6) wird eine Probe entnommen und mittels eines Probenspeicherkopfes (2) bei einer geeigneten Restriktion (8) auf einen sorptionsfähigen Speicherkörper (1) gebracht,
- die Probe dringt durch Lösung und Diffusion in die Sorptionsschicht (12) des Speicherkörpers (1) und bildet dort einen Probenfleck (9) oder eine Probenspur (9),
- parallel zur Probenspeicherung werden auf dem Speicherkörper (1) in einer Datenspur (11) der magnetisierbaren Schicht (20) mittels eines Datenschreibkopfes (3) die korrelierenden Daten aufgezeichnet,
- zur Auswertung der Probe wird der Speicherkörper (1) mittels einer Kontaktmembran (13) oder eines Kontaktgewebes (13) in Kontakt zu einem Probenentnahmekopf (4) gebracht,
- die Probe wird durch Temperatureinwirkung aus dem Probenfleck (9) der Sorptionsschicht (2) des Speicherkörpers (1) herausgelöst,
- die Probe wird mittels eines Trägergasstromes (15) der Analysierung (14) zugeführt,
- die korrelierenden Daten werden mittels eines Datenlesekopfes (5) aus der Datenspur (1) der Magnetschicht (20) ausgelesen.

Gemäß Unteranspruch 7 kann dabei die Probenspeicherrate durch die Wandstärke und die Temperatur eines als Restriktion fungierenden Silicongummis kontrolliert und stoffabhängig optimiert werden.

Die Vorrichtung zur Durchführung des erfinderschen Verfahrens besteht entsprechend Anspruch 2 aus folgenden Komponenten:

- einer Einrichtung zur kontinuierlichen und automatischen Probennahme und Speicherung von Analysenproben und Aufzeichnung der korrelierenden Daten, bestehend aus einem sorptionsfähigen und magnetisierbaren Speicherkörper (1), einem Probenspeicherkopf (2) und einem Datenschreibkopf (3),
- einer Einrichtung zur stofflichen und datenmäßigen Auswertung der Analysenproben, bestehend aus einem Speicherkörper (1) mit den Proben und Daten, einen Probenentnahmekopf (4) und einem Datenlesekopf (5).

Anspruch 3 schlägt für den Speicherkörper einen mehrschichtigen Aufbau vor, bestehend aus folgenden Schichten:

- einer Sorptionsschicht (12) zur Speicherung der Analysenproben,
- einer Magnetschicht (20) zur Aufzeichnung der korrelierenden Daten,
- zweckmäßigerweise zusätzlich einer Schicht (21) als Diffusionssperre gegen benachbarte, gespeicherte Analysenproben.

In Anspruch 4 wird die Anordnung der Einrichtung zur kontinuierlichen und automatischen Probennahme und -speicherung, bestehend aus einem Probenspeicherkopf, einer Pumpe, einer Restriktion und einem Heizblock dargestellt.

Anspruch 5 zeigt die Bestandteile der Einrichtung zur stofflichen Auswertung der Analysenproben, bestehend

aus einem Probenentnahmekopf, welcher wiederum aus einem Heizblock, einer Kontaktmembran oder einem Kontaktgewebe und einem nachgeordneten Analysengerät besteht.

Nach Anspruch 6 schließlich besteht die Restriktion aus Silicongummi.

Das Lösungsprinzip der Erfindung beruht unter anderem darauf, daß auf einem gemeinsamen Speicherkörper, der aus mehreren Schichten bestehen kann, sowohl die Analysenproben stofflich abgespeichert, wie auch die dazugehörigen Daten magnetisch festgehalten werden. Weiterhin gehören zu der Erfindung die Einrichtung zum Speichern der Proben und Aufzeichnen der Begleitdaten und die Einrichtung zur Auswertung der gespeicherten Proben und aufgezeichneten Daten.

Durch die vorliegende Erfindung wird die zuverlässige Speicherung von Proben in der zweckmäßigen Menge (je nach Dimensionierung und Kapazität des Probenspeicherbandes) und die automatische Zuordnung relevanter Daten (z. B. Tag/Uhrzeit der Probenspeicherung) und bei Bedarf die rasche Zuführung der Proben auf einfache Weise ermöglicht. Die Vorrichtung kann ähnlich einer Magnetbandkassette platzsparend und durch vollständige Kapselung schwer manipulierbar konstruiert werden. Die Kopplung von Datenträger und Probenträger gewährleistet ein rasches Aufsuchen einer bestimmten Probe und erübrigt jede Buchführung über probenbezogene Daten.

Die vorliegende Erfindung bietet die Möglichkeit der nicht intrusiven, d. h. der unaufdringlichen, nicht störend beeinflussenden, aber kontinuierlichen Probennahme mit jeweiliger Speicherung der Identifizierungsdaten. Eine spätere, zeit- und ortsunabhängige Auswertung der gespeicherten Proben und Daten wird durch den mobilen Einsatz und die Lagerung der Speicherkassetten ermöglicht. Eine große Zahl von Proben kann langfristig und geschützt gegen chemische Einwirkungen und gegen unberechtigte Auswertung (Datenschutz) aufbewahrt werden. Ein solches Verfahren und eine hierfür speziell geeignete Vorrichtung ermöglicht eine Überwachung von chemischer Fabrikation sowohl bei größeren, als auch bei kleineren Unternehmen.

Im Gegensatz zu dem bereits erwähnten Automatisierungssystem "SILAB" liegt der Anwendungsbereich der Erfindung auf dem allgemeinen Gebiet der (nicht biologischen) Chemie und dort vor allem in der Erzeugung von chemischen Substanzen und Produkten, insbesondere von chemischen Kampfstoffen. Weiterhin sollen auf geringem Raum eine Vielzahl von Proben, insbesondere diffusionsfähiger Substanzen (Flüssigkeiten und Gase) langfristig gespeichert und dafür gegen äußere Einwirkungen, d. h. gegen chemische Veränderungen geschützt werden. Diese Analysenproben bewegen sich in der Regel im Spurenbereich, d. h. im Mikroprobenbereich. Das hierfür gefundene — nicht intrusive — Verfahren soll störende und behindernde Eingriffe in die Erzeugung von chemischen Produkten vermeiden, aber dennoch kontinuierlich, nach vorgegebenen Zeitintervallen, Proben entnehmen und diese sowohl körperlich speichern, als auch datenmäßig identifizieren können.

In einer speziellen Einrichtung zur kontinuierlichen Probennahme und zur Speicherung von Analysenproben und deren korrelierenden Daten gemäß den Ansprüchen 2 bis 6, bestehend im wesentlichen aus einem Speicherkörper in einer Speicherkassette kann eine Vielzahl von Proben und Informationen auf relativ begrenztem Raum untergebracht werden.

Mit dem erfindungsgemäßen Verfahren und der hier-

für entwickelten spezifischen Vorrichtung kann nach vorgegebenen Zeitintervallen für eine kontinuierliche Probennahme, eine eventuell später notwendig gewordene, vom Zeitpunkt und von einer Geräteausstattung unabhängige Analyse nach jederzeit festlegbaren Kriterien durchgeführt werden. Dieses System ermöglicht, aber bedingt nicht zwingend eine Auswertung der Analysenproben.

Eine nachträgliche exakte Inspektion eines Vorganges oder Ereignisses, bei der der Nachweis einer Chemikalie oder eines Schadstoffes eine Rolle spielt, d. h. der spätere jederzeitige Nachweis einer illegalen oder unbeabsichtigten Erzeugung gefährlicher und/oder verbotener Substanzen kann durch die Erfindung realisiert werden.

So erlaubt die Erfindung eine beweiskräftige Dokumentation über den Ablauf von chemischen Prozessen bzw. die Anwesenheit bestimmter chemischer Substanzen zu bestimmten Zeiten innerhalb eines Produktionsprozesses, aber auch in Abluft und Abwasser entsprechender Betriebe, im Abwasser von Mülldeponien etc. Diese Erfindung ist insbesondere in der Lage, die Herstellung von chemischen Kampfstoffen im Rahmen von nationalen und internationalen Abkommen kontrollieren oder zumindestens nachweisen zu können.

Die Erfindung könnte z. B. für die Vor-Ort-Inspektion im Rahmen der Verifikation eines C-Waffen-Verbotsabkommens von Bedeutung sein. Diskussionen über die Möglichkeiten der Verifikation der Nichtherstellung chemischer Waffen machten deutlich, daß auf diesem Gebiet ein besonderer Mangel besteht. Als problematisch gilt vor allem die Überwachung vor Ort in Industrieanlagen, wobei industrielle Geheimnisse geschützt bleiben müssen, jedoch die für die Überwachung benötigten Daten dennoch in ausreichender Menge und Qualität verfügbar gemacht werden. Ferner kann die Erfindung eingesetzt werden bei der kontrollierten Vernichtung vorhandener C-Waffen-Bestände, bei der kontrollierten Herstellung von chemischen Kampfstoffen in erlaubter geringer Menge zu Forschungszwecken, oder aber auch bei der Verifikation des völkerrechtswidrigen Kampfstoffeinsatzes in militärischen Konflikten.

Die Erfindung wird nachstehend anhand der in den Zeichnungen dargestellten Ausführungsbeispiele näher erläutert. Es zeigt

Fig. 1a einen Querschnitt durch die Einrichtung zur Probennahme, Probenspeicherung und Datenaufzeichnung und eine Aufsicht auf den Speicherkörper,

Fig. 1b einen Querschnitt durch die Einrichtung zur stofflichen und datenmäßigen Auswertung der Analysenproben und eine Aufsicht auf den Speicherkörper,

Fig. 2a bis Fig. 2d verschiedene Versionen der Anordnung von Probenspeicherungen und Datenaufzeichnungen auf dem Speicherkörper,

Fig. 3 einen Querschnitt durch eine geschlossene Speicherkassette mit einer Einrichtung zur Probennahme, Probenspeicherung, Datenaufzeichnung und einem auf Spulen wickelbaren Band als Speicherkörper,

Fig. 4 den beispielhaften 3-Schichtenaufbau des Speicherkörpers im Schnitt.

Das erfindungsgemäße Speichern von Proben und korrelierenden Daten ist in Fig. 1a dargestellt. Ein Speicherkörper 1, hier als Speicherband dargestellt, für Proben und Daten befindet sich während des Speichervorganges in Kontakt mit dem Probenspeicherkopf 2 und dem Datenschreibkopf 3.

Fig. 1b zeigt den Abruf der Proben und Daten, wobei sich das Speicherband 1 in Kontakt mit dem Probennah-

mekopf 4 eines Analysengerätes 14 und dem Datenlesekopf 5 befindet.

Die Probenspeicherung erfolgt in der Weise, daß ein Probenstrom 6 als Flüssigkeit oder Gas mittels einer nicht dargestellten Pumpe 7 über eine geeignete Restriktion 8 bei geeigneter Wandstärke und Temperatur mit der sorptionsfähigen Beschichtung 12 des Speicherbandes 1 in Berührung gebracht wird. Dabei gelangen die Komponenten aus dem Probenstrom 6 per Lösung und Diffusion in die Sorptionsschicht 12 und bilden an der Stelle, die dem Probenstrom 6 ausgesetzt war, einen Probenfleck 9 oder eine Probenspur 9. Die darin vorhandene Substanzmenge kann u. a. durch die Art der Restriktion 8, die Temperatur des Heizblockes 10, die Sorptionskapazität des Speicherbandes, die Zeitdauer der Einwirkung des Probenstroms 6 und die dem Probenstrom ausgesetzte Fläche des Speicherbandes variiert werden. Eine Siliconmembran bestimmter Dicke (meist unter 200 µm), die über das unterschiedliche Löslichkeits- und Diffusionsverhalten insbesondere organischer Schadstoffe zu selektiver Permeation befähigt ist, stellt eine besonders vorteilhafte Restriktion dar. Ihre Schichtdicke/Wandstärke hat ebenfalls Einfluß auf die Probenspeicherrate bzw. die gespeicherte Substanzmenge. Eine sehr wirksame Restriktion ist u. a. dann erforderlich, wenn dem Probenstrom 6 mit einer Durchflußrate von beispielsweise einigen g/min, entnommen aus einem chemischen Reaktionsgemisch, repräsentative Proben in Raten von nur einigen hundert ng/h gespeichert werden sollen.

Die Restriktion kann hingegen gänzlich entfallen, wenn der Probenstrom 6 z. B. aus Wasser besteht, etwa wenn Trinkwasser, Abwasser oder Flußwasser auf Spuren gelöster organischer Schadstoffe überwacht werden soll. In diesem Fall wird die Sorptionsschicht 12 des Speicherbandes dem wäßrigen Probenstrom direkt ausgesetzt.

Die Datenspeicherung erfolgt in der von Magnetbandspeichergeräten her bekannten Weise und liefert eine Datenspur 11 in der magnetisierbaren Schicht 20 des Speicherbandes 1.

Die Auswertung des Speicherbandes 1, d. h. der Abruf der Proben und Daten, erfolgt erfindungsgemäß in Umkehrung des Speichervorganges dadurch, daß die probenspeichernde Sorptionsschicht 12 in Kontakt mit der Kontaktmembran 13 oder dem Kontaktgewebe 13 des beheizten Probennahmekopfes 4 eines Analysengerätes 14 gebracht wird, und zwar mit dem Teilstück des Speicherbandes 1, das die Probe trägt, die bestimmten ebenfalls gespeicherten Daten (Uhrzeit/Tag, Temperatur) zugeordnet ist. Bei diesem Kontakt wird die Probe thermisch aus dem Speicherband 1 desorbiert und mittels des Trägergasstroms 15 gasförmig dem nicht dargestellten Analysengerät 14, vorzugsweise einem Gaschromatographen (GC), einem Massenspektrometer (MS) oder einer mobilen GC/MS-Kombination, ähnlich dem Spürsystem MM 1 (Firma Bruker-Franzen Analytik), zur Identifikation und Quantifikation zugeführt.

Die den Proben zugeordneten Daten werden in üblicher Weise mit einem Datenlesekopf 5 vom Magnetband gelesen und ausgegeben.

Wie in Fig. 2a—d veranschaulicht, kann die Probenspeicherung kontinuierlich (oder auch diskontinuierlich) erfolgen und auf verschiedene Weise mit der Datenspeicherung korreliert werden.

Fig. 2a zeigt die schematische Anordnung von Probenfleck 9 und Datenspur 11 in abwechselnd belegten Segmenten auf demselben Speicherband 1, wobei der

Speichervorgang nur schubweise in Intervallen, also diskontinuierlich erfolgt. Fig. 2b zeigt ein Speicherband mit Probenspur 9 und Datenspur 11 in einer Anordnung nebeneinander.

Fig. 2c zeigt getrennte Speicherbänder für die Probenspeicherung und die Datenspeicherung, was die räumliche Trennung des Probenspeicherkopfes 2 und des Datenschreibkopfes 3 während des Speichervorganges und die Verwendung bekannter Magnetbandspeichergeräte ermöglicht. Die Synchronisation der Bandtransportmechaniken der Proben- und Datenspeicherung ist durch elektrische Steuerung gewährleistet.

Fig. 2d zeigt ein Speicherband, auf dem Proben und Daten auf demselben Band kontinuierlich übereinander gespeichert sind.

Grundsätzlich kann auch eine Speicherplatte zur Speicherung von Proben und zugehörigen Daten verwendet werden. Technisch einfacher realisierbar und von der Kapazität her überlegen ist jedoch ein Speicherband.

Fig. 3 zeigt schematisch den Speichervorgang, unter Zuhilfenahme einer geschlossenen Speicherkassette 16, angekoppelt an den Probenspeicherkopf 2 und den Datenschreibkopf 3, für die eine der Speicherarten gemäß Fig. 2a, 2b oder 2d gewählt wird.

Eine nicht dargestellte Antriebsmechanik bewegt das Speicherband 1, das von der Vorratsspule 17 abgewickelt wird, in kontrollierter Weise am Datenschreibkopf 3 und Probenschreibkopf 2 mit Thermostatablock 22 vorbei zur Speicherspule 18, auf der das Speicherband 1 aufgewickelt wird. Die Speicherspule 18 befindet sich in der Kammer 19, die zweckmäßig auf tiefer Temperatur gehalten wird, um Verdampfungs- und Zersetzungsverluste bei den Proben während eines Langzeit-Speicherbetriebes gering zu halten.

Fig. 4 zeigt den geschnittenen Speicherkörper 1, hier als Speicherband 1 dargestellt. Das Speicherband 1 besteht hier aus 3 Schichten: der Sorptionsschicht 12 für die Probenspeicherung, der magnetisierbaren Schicht 20 für die Datenspeicherung, sowie einer Metallbeschichtung 21, zweckmäßig Aluminiumfolie. Letztere verhindert als Diffusionssperre die unerwünschte Verschleppung gespeicherter Proben in benachbarte Windungen auf der Speicherspule 18.

Der Vollständigkeit wegen sei erwähnt, daß neben dem Einsatz einer wiederverwendbaren magnetisierbaren Schicht für die Abspeicherung der korrelierenden Daten auch eine flexible Kunststoffschicht eingesetzt werden kann, welche mit Farbstoffen und/oder Polymeren beschichtet ist und wo optisch mit Hilfe eines Laserstrahles die Daten auf das Band geschrieben werden. Da eine solche Kunststoffschicht (Folie) nur einmal beschrieben werden kann, wäre die Sicherheit der Daten gegen eine unerwünschte Vernichtung oder Verfälschung noch größer.

Bezugszeichenliste

- 1 Speicherkörper
- 2 Probenspeicherkopf
- 3 Datenschreibkopf
- 4 Probenentnahmekopf
- 5 Datenlesekopf
- 6 Probenstrom
- 7 Abflußrichtung von Probenstrom
- 8 Restriktion
- 9 Probenfleck oder Probenspur
- 10 Heizblock (geregelt)

- 11 Datenspur
- 12 Sorptionsschicht
- 13 Kontaktmembran oder Kontaktgewebe
- 14 Analysengerät
- 15 Trägergasstrom
- 16 Speicherbandkassette
- 17 Vorratsspule
- 18 Speicherspule
- 19 Kammer für Speicherspule 18
- 20 Magnetschicht
- 21 Metallschicht
- 22 Thermostatablock

Patentansprüche

1. Verfahren zur nicht intrusiven kontinuierlichen und automatischen Analysenprobennahme mit stofflicher und datenmäßiger Abspeicherung der Analysenproben zur langfristigen Bereitstellung der Proben und Daten für eine eventuelle Auswertung nach später festlegbaren Kriterien, dadurch gekennzeichnet, daß

- mit Hilfe einer Pumpe (7) ein Probenstrom (6) erzeugt wird,
- diesem Probenstrom (6) eine Probe entnommen und mittels eines Probenspeicherkopfes (2) bei einer geeigneten Restriktion (8) auf einen sorptionsfähigen Speicherkörper (1) gebracht wird,
- die Probe durch Lösung und Diffusion bei geeigneter Temperatur in die Sorptionsschicht (12) des Speicherkörpers (1) eindringt und dort einen Probenfleck (9) oder eine Probenspur (9) bildet,
- parallel zur Probenspeicherung auf dem Speicherkörper (1) in einer Datenspur (11) der magnetisierbaren Schicht (20) mittels eines Datenschreibkopfes (3) die korrelierenden Daten aufgezeichnet werden,
- zur Auswertung der Probe der Speicherkörper (1) mittels einer Kontaktmembran (13) oder eines Kontaktgewebes (13) in Kontakt zu einem Probenentnahmekopf (4) gebracht wird,
- die Probe durch Temperatureinwirkung aus dem Probenfleck (9) der Sorptionsschicht (12) des Speicherkörpers (1) herausgelöst wird,
- die Probe mittels eines Trägergasstromes (15) der Analyse (14) zugeführt wird,
- die korrelierenden Daten mittels eines Datenlesekopfes (5) aus der Datenspur (11) der Magnetschicht (20) ausgelesen werden.

2. Vorrichtung zur Durchführung des Verfahrens nach Anspruch 1, gekennzeichnet durch

- eine Einrichtung zur kontinuierlichen und automatischen Probennahme und Speicherung von Analysenproben und Aufzeichnung der korrelierenden Daten, bestehend aus einem sorptionsfähigen und magnetisierbaren Speicherkörper (1), einem Probenspeicherkopf (2) und einem Datenschreibkopf (3),
- eine Einrichtung zur stofflichen und datenmäßigen Auswertung der Analysenproben, bestehend aus einem Speicherkörper (1) mit den Proben und Daten, einem Probenentnahmekopf (4) und einem Datenlesekopf (5).

3. Vorrichtung nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß der Speicherkörper (1) aus mehreren Schichten besteht:

- einer Sorptionsschicht (12) zur Speicherung der Analysenproben,
 - einer Magnetschicht (25) zur Aufzeichnung der korrelierenden Daten,
 - zweckmäßigerweise zusätzlich einer Schicht (21) als Diffusionssperre gegen benachbarte, gespeicherte Analysenproben.
4. Vorrichtung nach den Ansprüchen 2 und 3, dadurch gekennzeichnet, daß der für die Einrichtung zur kontinuierlichen und automatischen Proben-
nahme und Speicherung von Analysenproben verwendete Probenspeicherkopf (2) aus einer Pumpe (7), einer Restriktion (8) und einem Heizblock (10) besteht.
5. Vorrichtung nach den Ansprüchen 2 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß der für die Einrichtung zur stofflichen Auswertung der Analysenproben verwendete Probenentnahmekopf (4) aus einem Heizblock (10), einer Kontaktmembran (13) oder einem Kontaktgewebe (13) und einem nachgeordneten Analysengerät (14) besteht.
6. Vorrichtung nach den Ansprüchen 2 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Restriktion (8) aus Silicongummi besteht.
7. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Probenspeicherrate durch die Wandstärke und Temperatur des als Restriktion fungierenden Silicongummis kontrolliert und stoffabhängig optimiert wird.

Hierzu 3 Blatt Zeichnungen

— Leerseite —

Fig. 1a

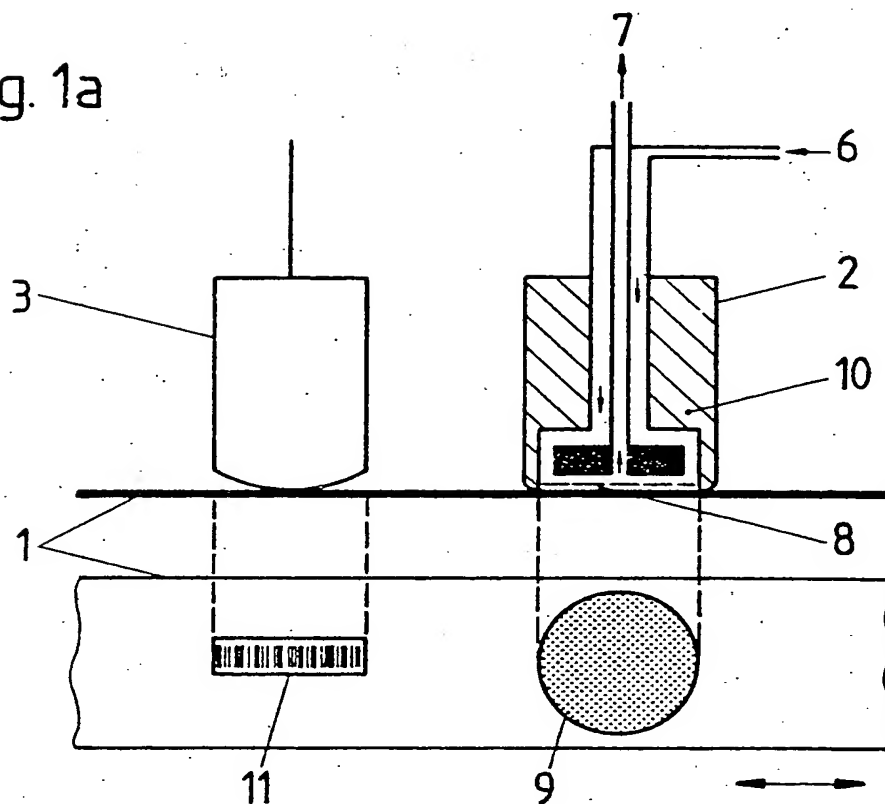


Fig. 1b

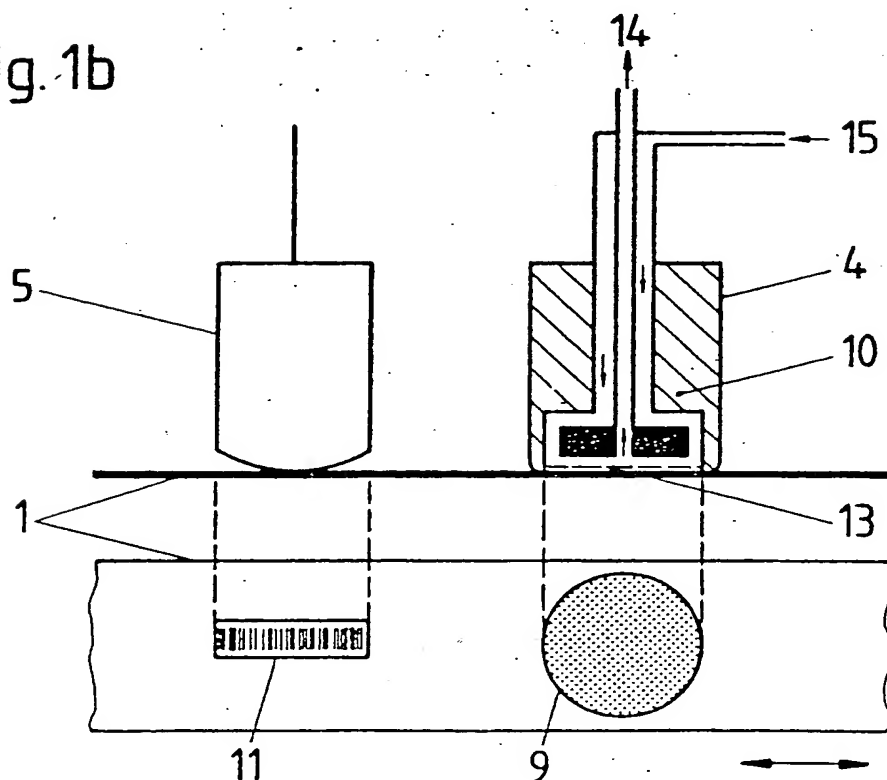


Fig. 2a

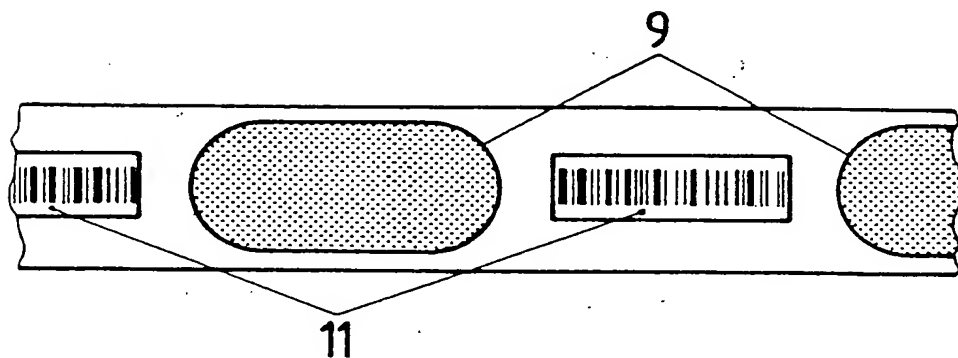


Fig. 2b

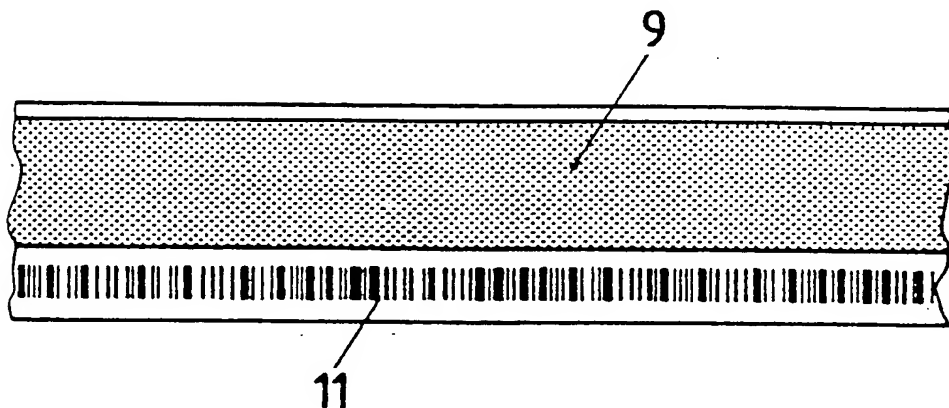


Fig. 2c

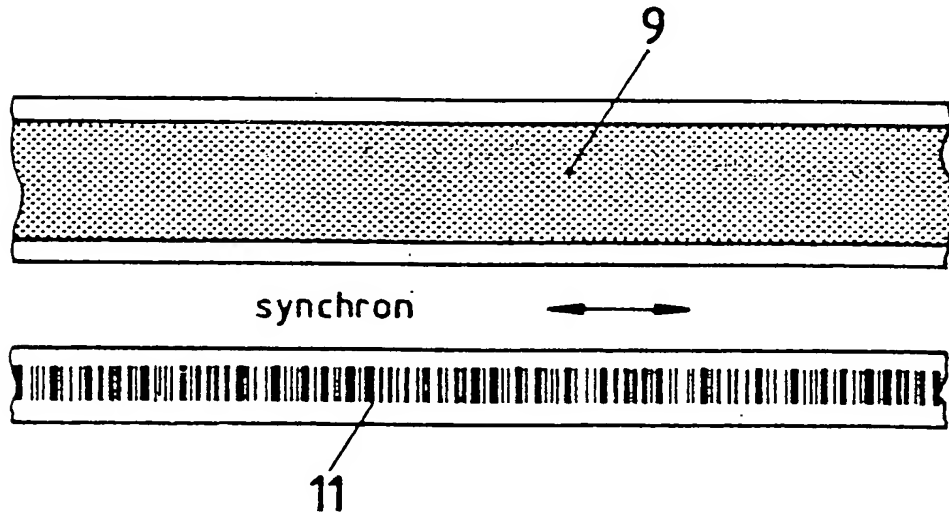


Fig. 2d

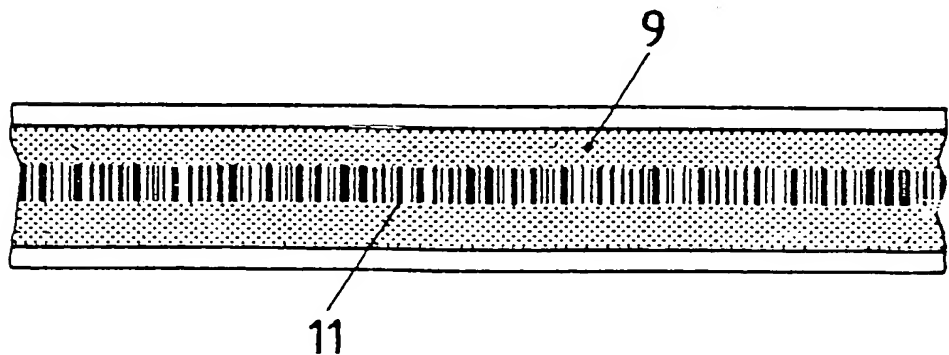


Fig. 3

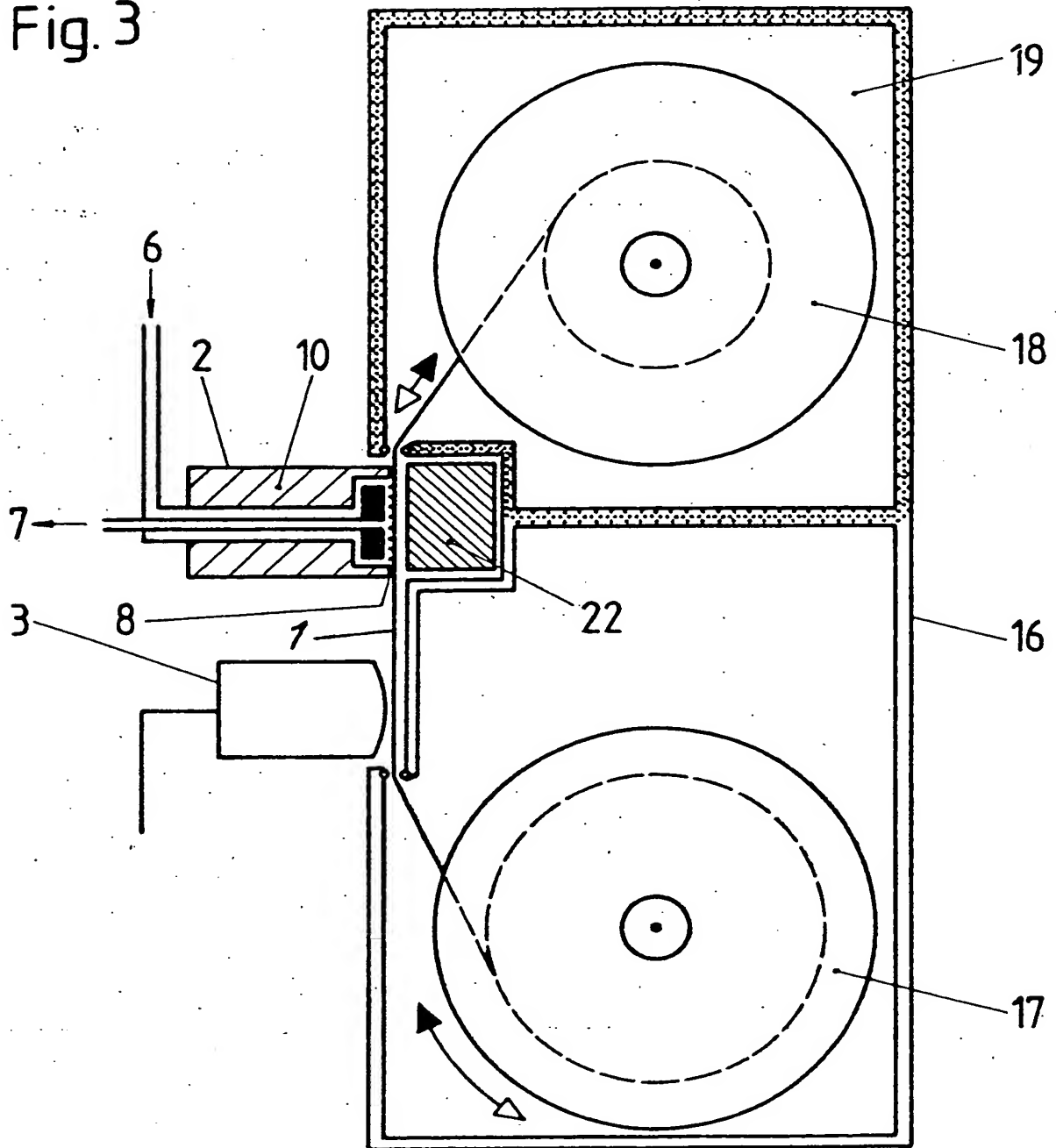


Fig. 4

